

# 香木ノグルミのセスキテルペノイドの構造および ほうじ茶製造時のカテキン減少機構

長崎大学大学院医歯薬学総合研究科 生命薬科学専攻 森川 仁美

〔目的〕 伝承文化の中には科学的に興味深いものの未だ研究されていないものが残されている。本論文ではそのような二つの文化について化学的検討を行った。

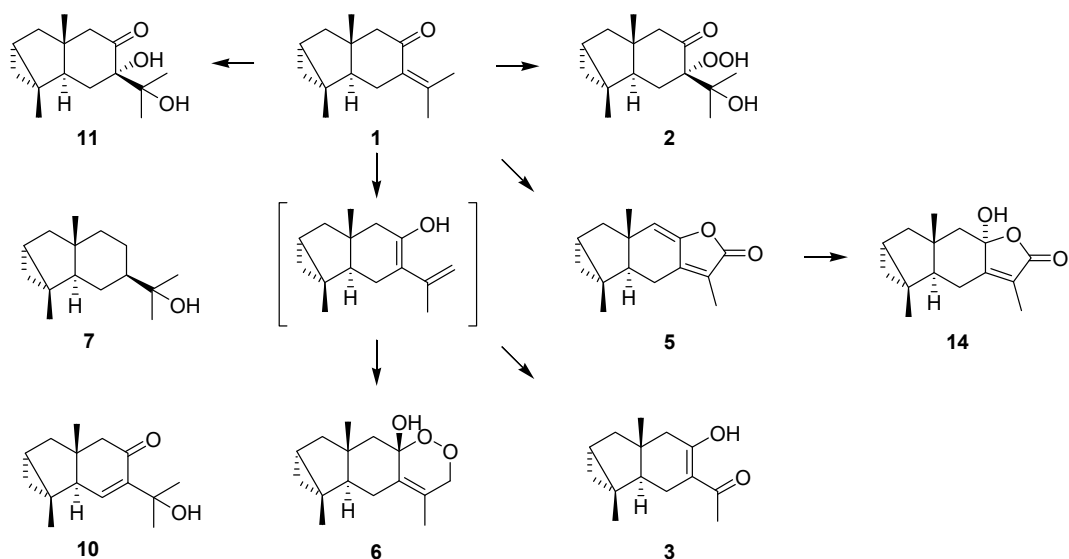
第一章：香木ノグルミのセスキテルペノイドの構造 本草綱目や大和本草などいくつかの古い文献にノグルミの老木は沈香の代わりとするほど香りがよいと記載されている。しかし、現在は全く使用されておらず、ノグルミ材そのものは特別良い香りを呈さない。香木としての利用には「老木」であることが重要と考えられるが化学的には未解明である。ノグルミは長崎県対馬に多く分布する未利用樹であることから、本研究ではノグルミの産業的応用を目的として、ノグルミ材の香気成分に関連すると考えられるセスキテルペン類について詳細な検討を行った。

第二章：ほうじ茶製造時のカテキン減少機構 日本独特の「ほうじ茶」は、緑茶を150-180℃で焙煎して製造され、香ばしい香りが付与されるとともにカフェインとカテキン類が減少することで渋味や苦味が軽減される。カフェインの減少は昇華によるものであるが、カテキンの減少については重合物の生成が報告されているだけでその反応機構は明らかになっていない。本研究ではそのカテキン重合機構を明らかにするために研究を行った。

〔実験方法〕 第一章：香木ノグルミのセスキテルペノイドの構造 ノグルミ材の香気成分として重要と思われるセスキテルペン類を、抽出液のヘキサン可溶部からシリカゲルカラムクロマトグラフィーおよび分取 HPLC を駆使して 14 種類の化合物を分離精製した。構造決定は 2 次元 NMR スペクトルを中心とする機器分析によって行い、CD スペクトルや計算化学的手法も適用した。

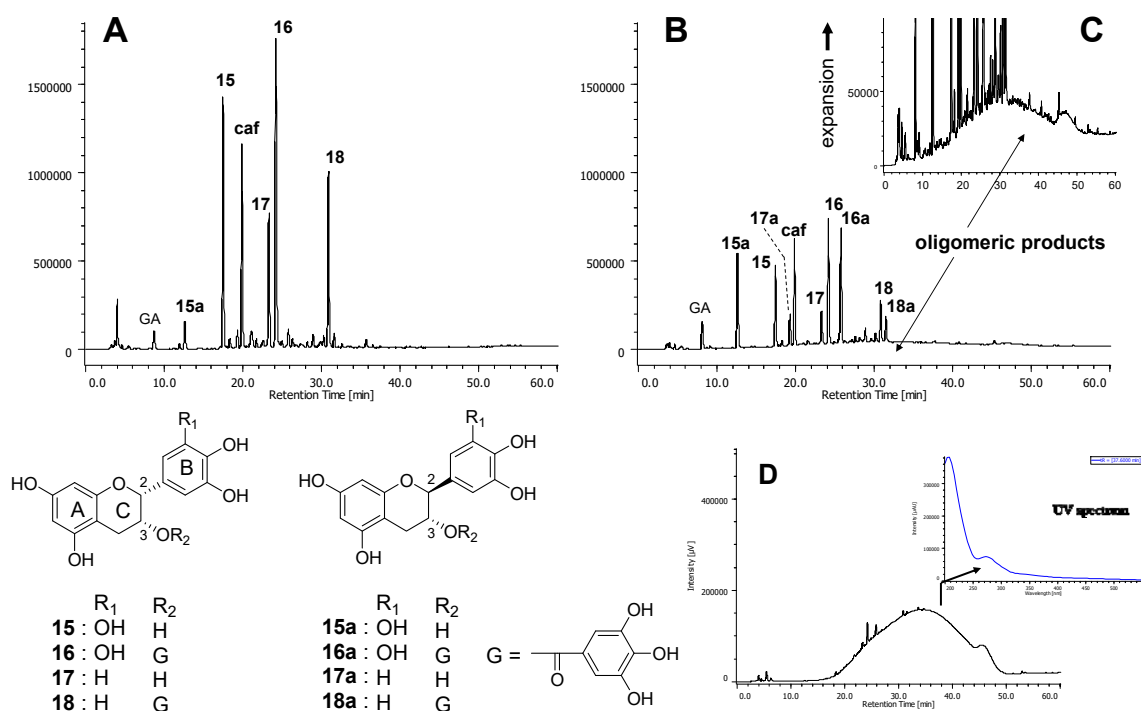
第二章：ほうじ茶製造時のカテキン減少機構 緑茶を焙煎して生成するカテキンオリゴマーを分離して  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを測定したところオリゴマー化に糖の関与が示唆されたことから、茶の主カテキンである EGCg と sucrose や glucose を混合加熱して生成するオリゴマーの  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを測定し比較した。また、 $^{13}\text{C}$  ラベルした glucose との反応で得られるオリゴマーについて生成機構を検討した。またカテキン A 環での反応が重要であることが分かったことから、A 環と同様の反応性を示す phloroglucinol と glucose の熱分解で生成する methylglyoxal や dihydroxyacetone を反応させてできる生成物を分離構造解析してオリゴマー化の反応機構を推測した。

〔結果〕 第一章：香木ノグルミのセスキテルペノイドの構造 得られた 14 種の化合物のうち 8 種 (2, 3, 5, 6, 7, 10, 11, 14) は新規 2,4-シクロオイデスマン型化合物であった。既知化合物 1 については、計算化学的手法を適用して絶対配置の訂正を行った。新規化合物はいずれも 7、8、11、12 位に様々な酸素官能基を有しており、主成分である化合物 1 からの一連の酸化生成物であることが推測される。その生成機構は Chart 1 に示すように推定した。



**Chart 1.** ノグミ材から得られた主要セスキテルペンの構造と推定生成機構

**第二章：ほうじ茶製造時のカテキン減少機構** 緑茶とほうじ茶の抽出液を HPLC で比較すると、ほうじ茶には 4 種のカテキン類とその C 環 2 位の異性化生成物のピークに加えて、ベースライン上の盛り上がりとして検出される物質の生成が確認され、UV 吸収が茶カテキンと類似していることからカテキンのオリゴマーが生成していると推測された。

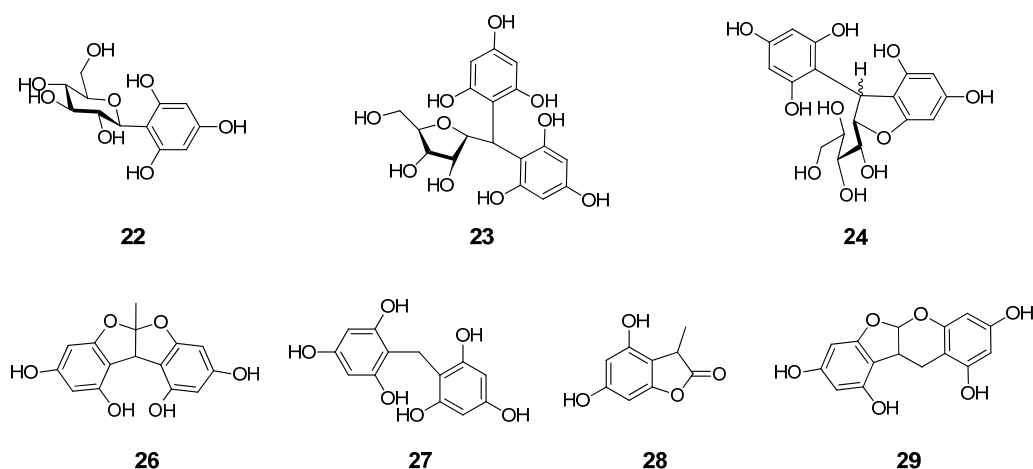


**Fig. 1.** 緑茶の焙煎前および焙煎後（180℃, 30 分）の HPLC（60% EtOH 抽出液）

A: 焙煎前、B: 焙煎後、C: B の拡大図、D: 精製したオリゴマーと UV スペクトル

焙煎後の緑茶から分離したカテキンオリゴマーの <sup>13</sup>C-NMR スペクトルはカテキン A 環の 6, 8 位のシグナルが低磁場シフトしており、また糖由来のシグナルが観察さ

れカテキン A 環に糖が結合することで重合が起こることが示唆された。緑茶に最も多く含まれる糖である sucrose は熱分解で glucose になることが知られている。そこで茶の主カテキンである EGCg と sucrose, glucose 及び  $^{13}\text{C}$  ラベルした glucose との反応で生成するオリゴマーについて同様の検討を行ったところやはり A 環と糖の反応が重要であることが確認できた。また、これまで知られている EGCg と glucose との反応生成物との比較により部分構造を推測した。さらに、A 環と同様の反応性を示す phloroglucinol が、glucose 及びその熱分解生成物である methylglyoxal や dihydroxyacetone と反応して生成する物質を精査したところ Fig. 2 に示すような物質が得られた。得られた生成物のうち 2 量体の **23**、**24**、**26**、**27**、及び **29** の構造をもとに焙煎時にカテキンが糖との反応でオリゴマーとなる反応メカニズムを推測した。加えて、オリゴマー類が  $\alpha$ -グルコシダーゼを用量依存的に阻害することを確認した。



**Fig. 2.** Glucose 及びその熱分解生成物が phloroglucinol (カテキン A 環モデル化合物) と反応して生成する化合物の構造。

〔考察〕 (1) 香木ノグルミのセスキテルペノイドの構造：ノグルミ材から得られた新規セスキテルペンはすべて3員環構造を持つ自然界に極めて稀なものであり天然物化学的に意義のある結果が得られた。しかし、これらの化合物の香りは期待したものではなかった。ノグルミ材には樽熟成酒の香りとして知られるオークラク톤の前駆体が含まれていることから、何らかの作用でそれが分解してオークラク톤が生じて好ましい香気を生じている可能性がある。今後その分解機構について検討が必要である。

(2) ほうじ茶製造時のカテキン減少機構：茶葉を焙煎する際に起こるカテキン類の減少はオリゴマー化によるものであり、その反応機構は複雑であるが、糖およびその熱分解生成物のカルボニル基と電子豊富なカテキン A 環との反応がその基本的メカニズムであることがモデル実験で推定された。また、オリゴマー類が  $\alpha$ -グルコシダーゼを阻害したことから、ほうじ茶に血糖値上昇抑制作用も期待できる。

〔基礎となった学術論文〕

1. Morikawa, H., Saito, Y., Matsuo, Y., Maeda, H., Tanaka, T. Eudesmane Sesquiterpenoids from the Wood of *Platycarya strobilacea*, *Nat. Prod. Commun.*, **11**, 905-908, (2016).
2. Morikawa, H., Okuda, K., Kunihiro, Y., Inada, A., Miyagi, C., Matsuo, Y., Saito, Y., Tanaka, T. Oligomerization mechanism of tea catechins during tea roasting, *Food Chem.* submitted.